

Polymeric plasticiser for thermoplastic and thermosetting resins - prep'd. by polymerising mixt. of olefin and mono-or diester of mono-ethylenically unsatd. dicarboxylic acid
Patent Assignee: ROHM & HAAS CO

Patent Family

| Patent Number | Kind | Date | Application Number | Kind | Date | Week | Type |
|---------------|------|----------|--------------------|------|--------|------|------|
| BE 846330 | A | 19770317 | | | 197712 | B | |
| DE 2639804 | A | 19770331 | | | 197714 | | |
| NL 7610386 | A | 19770322 | | | 197714 | | |
| SE 7610082 | A | 19740418 | | | 197718 | | |
| FR 2324654 | A | 19770520 | | | 197725 | | |
| NO 7603129 | A | 19770905 | | | 197739 | | |
| JP 53023388 | A | 19780303 | | | 197815 | | |

Priority Applications (Number Kind Date): US 76680544 A (19760427); US 75614462 A (19750918); US 77793655 A (19770504)

Abstract:

BE 846330 A

Polymeric plasticiser contains units of (A) a 6-18C olefin and (B) a 1-12C mono- and/or diester of a monoethylenically unsatd. dicarboxylic acid. (A) is pref. propylene timer. (B) is pref. a mixt. of ethyl acrylate and 2-ethylhexyl acrylate and/or butyl acrylate. The ratio of (A)/(B) is 0.1-1.5/1. The polymeric plasticiser pref. has a mol. wt. of 500-3000, and may contain units of (C) another monovinyl cpd., esp. acrylonitrile and/or an hydroxyalkyl acrylate. The ratio of (C)/(A)alpha(B)) is 0.25-1/1.

Excellent plasticising effect in a wide range of polymers, including thermoplastic/thermosetting materials. Gives plasticised polymers having a good clarity, tensile strength, and electrical properties, even after exposure to water.

Derwent World Patents Index

© 2005 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 1799003

⑯日本国特許庁
公開特許公報

⑮特許出願公開
昭53-23388

| | | | |
|--|---|---|---|
| ⑯Int. Cl ² . C 08 F 210/14 C 08 L 23/18 // | 識別記号 26(3) C 11 26(3) C 162 26(3) A 1 25(1) C 111.8 25(1) C 142.18 | 日本分類 7342-45 7455-45 7342-45 6358-48 7438-48 | ⑯公开 昭和53年(1978)3月3日 発明の数 18 審査請求 未請求 (全 9 頁) |
| (C 08 F 210/14 C 08 F 220/00) (C 08 F 210/14 C 08 F 222/10) | | | |

⑯可塑剤、可塑化樹脂組成物及びそれらの製法

⑯特 願 昭51-96626

⑯出 願 昭51(1976)8月14日

⑯發明者 ウダイ・ピー・シン

アメリカ合衆国ペンシルバニア
州コーンウエルス・ハイツ・エ
ーツ・ロード4401番地

同 ジョン・ティ・ルツ・ジェーア
ール

アメリカ合衆国ペンシルバニア
州コーンウエルス・ハイツ・エ
ーツ・ロード4401番地

⑯出願人 ローム・アンド・ハース・カン
パニー

アメリカ合衆国ペンシルバニア
州フィラデルフィア・インテペ
ンデンス・モール・ウエスト
(番地なし)

⑯代理 人 弁理士 塩崎正広

明細書

1. 発明の名称

可塑剤、可塑化樹脂組成物及びそれらの製法

2. 特許請求の範囲

- (A) 6～18個の炭素原子を有するオレフィン
1又はそれ以上、及び(B)モノエチレン性不飽和
モノマー又はシーカルボン酸のC₁～C₁₂エステル
又はジエステル1又はそれ以上を包含する单
量体混合物から重合した可塑剤として有用な重
合体。
- (B)が2又はそれ以上のアクリル酸C₁～C₈
アルキルである特許請求の範囲第1項記載の重
合体。
- アクリル酸エステルがアクリル酸メチル、ア
クリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル
酸2-エチルヘキシル、及びそれらの混合物か
らなる群より選ばれる特許請求の範囲第2項記
載の重合体。
- (A)と(B)とのモル比が約0.1/1～1.5/1で
ある特許請求の範囲第3項記載の重合体。

5. 数平均分子量が沸点上昇法で約500～3000
である特許請求の範囲第4項記載の重合体。

6. (A)がプロピレン三量体であり、また(B)がアク
リル酸エチルとアクリル酸2-エチルヘキシル
及びアクリル酸ブチルの1又はそれ以上との混
合物である特許請求の範囲第5項記載の重合体。

7. (A)と(B)とのモル比が約0.1/1～1.5/1で
ある特許請求の範囲第5項記載の重合体。

8. (A)がプロピレン三量体である特許請求の範囲
第1項記載の重合体。

9. さらに、(B)1又はそれ以上のモノビニリデン
化合物を包含する特許請求の範囲第1項記載の
重合体。

10. (C)の(A)と(B)との和に対するモル比が約0.25
対1までである特許請求の範囲第9項記載の重
合体。

11. (C)がアクリロニトリル、アクリル酸ヒドロキ
シアルキル、又はそれらの混合物である特許請
求の範囲第9項記載の重合体。

12. 单量体混合物を約140～250℃の温度かつ約

2~15気圧の圧力で遊離基開始剤の存在下に重合することからなる特許請求の範囲第1項記載の重合体を製造する方法。

13. 遊離基開始剤がアクリル酸エステルを基にし、て約0.1~10重量%の量存在し、かつクメンヒドロペルオキシド、ジーテープチルペルオキシド、過酢酸t-アブチル、及びt-アブチルヒドロペルオキシドからなる群より選ばれる特許請求の範囲第1~2項記載の方法。

14. 特許請求の範囲第1項記載の重合体約1~600重量部と他の重合体約100部との配合物。

15. 他の重合体がポリプロピレン、ポリエチレン、ポリ酢酸ビニル、アクリル重合体、セルロースエステル、ポリアミド、ポリスルファイド、ポリウレタン、ポリビニルブチラール、ポリ(ビニルブチラール)-(ビニルアルコール)の共重合体、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ブタジエン-ステレン重合体、ポリクロロプロレン、硬質ポリエステル、硬質フェノール樹脂、成形ホルムアルデヒド樹脂、及びメラミンから

なる群より選ばれる特許請求の範囲第1~4項記載の混合物。

16. 他の重合体がポリ塩化ビニルである特許請求の範囲第1~4項記載の配合物。

17. 特許請求の範囲第9項記載の重合体約1~600重量部と他の重合体約100部との配合物。

18. 重合体と他の重合体とをドライブレンド、分散混練、加熱ミル上の配合、押出、カレンダリング、キャスティング、射出成形、又はコーティングすることからなる特許請求の範囲第1~4項記載の配合物の製法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は改良された可塑剤、可塑剤と他の重合体との配合物、及び可塑剤及び配合物の製法に関する。

バルマー(Balmer)らの米国特許第3224996号明細書はビニル重合体に対する可塑剤としてアクリル酸エステルとプロピレン又はエチレンとの共重合体を開示し、これらの可塑剤は良好な耐久性を有するが、しかし可塑化及び軟化が不十分な傾向

があり、またこれらの可塑剤で可塑化された樹脂は加工中にフラックス(flux)するのが遅すぎる。さらに、可塑剤/樹脂配合物は一般に十分に透明ではなく、また多くの用途に対し十分な引裂き強度がない。バルマー等の可塑剤の他の不利な点はその製造に必要な高圧力、通常約1000~10000psigである。

本発明の目的は可塑化及び軟化における高い効率及び一層短かいフラックスタイムを有する可塑剤重合体を製造することである。

他の目的は低い圧力で可塑剤を製造することである。

本発明のなお他の目的は水に曝露した後保持される改良された電気絶縁性を有する可塑化された組成物を製造することである。

他の目的は良好な防錆性と炭化水素耐性を有する可塑化された塩化ビニル組成物を製造することである。

これらの目的及び以下の開示から明らかになる他の目的は本発明によつて達成されそれは(A)6~

18個の炭素原子を有するオレフィン又はそれ以上、(B)モノエチレン性不飽和モノー又はジーカルボン酸のC₁~C₁₂エステル又はジエステル又はそれ以上、及び(C)任意には他の重合可能なモノビニリデン化合物又はそれ以上を含有する単量体系から重合された重合体からなる。

6~18個の炭素原子を有するオレフィンはモノエチレン性不飽和炭化水素であり、また線状、枝分れ又は環状であることができる。エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン、ペンテン、ヘキセンなどの前記の炭素原子を有するオリゴマーは好ましいオレフィン源である。適当なオレフィンは好ましくは室温で液体である。オレフィンの混合物は適する。

モノエチレン性不飽和モノー及びジーカルボン酸のC₁~C₁₂エステル又はジエステルはアクリル酸アルキルのようないニルエステル、マレイン酸又はフマル酸ジアルキルのようないモノ不飽和ジエステルなどである。例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、チオアクリル酸メチル、チオ

アクリル酸エチル、チオアクリル酸メチル、ジチオアクリル酸メチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、マレイン酸ジ-1-ブチル、フマル酸ジ-1-ブチル、アクリル酸2-クロロエチル、2-クロロアクリル酸エチル、アクリル酸2-メトキシエチル、アクリル酸2-エトキシエチル、アクリル酸ビニル、アクリル酸アリル、アクリル酸0-トリル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸ヨーブチル、アクリル酸1-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸2-ブチル、アクリル酸ヨーアミル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸イソデシル、アクリル酸ヨーオクチル、アクリル酸ヨードデシル、チオアクリル酸イソプロピル、アクリル酸フェニル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸シクロペンチル及びチオアクリル酸フェニルなどである。メタクリル酸メチル及びメタクリル酸2-エチルヘキシルのようなメタクリル酸エステルもまた適する。これらのエステ

ル及びジエステルの1又はそれ以上の混合物は適する。

好ましいエステルはアクリル酸C₁～C₈アルキル及びその混合物である。特に好ましい混合物の一つはアクリル酸エチルとアクリル酸2-エチルヘキシル及びアクリル酸ブチルの何れか又は両者との混合物である。

(Q)のモノビニリデン単量体は遊離基開始剤によつて重合又は共重合される群から選ばれ、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、スマロニトリル、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、イタコン酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-アルキルアクリルアミド、N,N-ジアルキルアクリルアミド、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、酢酸ビニル、2-エチルヘキサン酸ビニル、ステレン、ビニルトルエン、クロロステレン、塩化ビニル、及び塩化ビニリデンを包含できる。

単量体混合物中のオレフィン(A)とエステル又はジエステル(B)との割合は広範に変えることができ

る。通常オレフィンのモル過剰が使用され、一般に約0.5/1～10/1好ましくは約0.5/1～4.5/1、最も好ましくは約1/1～2.5/1のモル比である。可塑剤重合体においては、オレフィンとエステル又はジエステルのモル比は一般に約0.1/1～1.5/1、好ましくは少くとも約0.2/1である。

単量体(Q)のオレフィン(A)及びエステル又はジエステル(B)に対する割合もまた広範に変えることができる。ある場合には単量体(Q)は所望の性質を達成するのに必要ではなく、他の場合には0.25/1(Q)/(A+B)で表わす)までが必要であろう。

可塑剤は遊離基重合触媒の好ましくはアクリル酸エステルを基にして約0.1～10重量%、より好ましくは0.5～2.5%重量%の濃度の存在下に約140～250℃、好ましくは約180～235℃の温度で、約2～15気圧、好ましくは約3～10気圧程度の低圧力(本発明の方法の特徴の利点の一つ)で単量体混合物を重合することにより製造される。

開始剤として適する触媒には一般にペルオキシド結合を有する有機化合物、例えば、ジアリルペルオキシド、ケトンペルオキシド、アルテヒドペルオキシド、エーテルペルオキシド、ヒドロペルオキシド、ジヒドロカルビルペルオキシド、過酸エステル、過炭酸塩及び過カルバミン酸塩が含まれる。有機ペルオキシドの代表的な例には過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、過酸化カプリリル、過酸化2,4-ジクロロベンゾイル、過酸化4-ニトロベンゾイル、過酸化4-メトキシベンゾイル、過酸化4-クロロベンゾイル、過酸化アセチル、過酸化ステアロイル、過酸化フタロイル、メチルエチルケトンペルオキシド、シクロヘキサンペルオキシド、1-ブチルヒドロペルオキシド、D-メタンヒドロペルオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、ジ-1-ブチルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、1-ブチルクミルペルオキシド、過安息香酸1-ブチル、過イソ酪酸1-ブチル、過酢酸1-ブチル、ペルオキシビパリン酸

1-ブチル、過カルバミン酸フェニル、過炭酸ジイソプロピル及び過イソプロピル炭酸1-ブチルが含まれる。好ましいものはクメンヒドロペルオキシド、ジ-1-ブチルヒドロペルオキシド、過酢酸1-ブチル、及び1-ブチルヒドロペルオキシドである。

可塑剤はバッテ、半連続、又は連続法のどれによつても高収率で製造でき、約500～3,000、好ましくは700～1300の分子量(数平均)を生ずる。

可塑剤重合体は軟質及び半硬質物品を提供するため異なる重合体とブレンドされる。配合は通常約10～60ポアズの範囲の取扱容易な可塑剤の粘度のために容易に達成される。適當な配合法には、例えばドライブレンド又は分散混練、加熱した2本ロールミル上の配合、押出、カレンダリング、キャスティング、射出成形、及び基質のコーティングが含まれる。

可塑剤重合体は単独可塑剤として使用でき或は他の可塑剤と組合せて使用できる。配合物中の可

塑剤の濃度は典型的には1～90重量%、より好ましくは約10～50重量%である。

他の重合体は好ましくは塩化ビニルの重合体又は共重合体、通常PVC自体であるけれども、しかしまだポリプロピレン、ポリエチレン、ポリ酢酸ビニル、アクリル重合体、セルロース系誘導体、ポリアミド、ポリスルファード、ポリウレタン、ポリ尿素、ポリビニルブチラール、ポリビニルブチラール-ポリビニルアルコール共重合体、ブタジエン-アクリロニトリル、ブタジエン-ステレン、又はクロロプロレン重合体のようを合成ゴム、及び種々の硬質熱硬化性樹脂、即ちポリエスチル樹脂、フェノール樹脂、尿素ホルムアルデヒド樹脂、又はメラミン樹脂であつてもよい。

配合物は安定剤、充てん剤、顔料、泡立て剤のような他の添加剤又は他の慣用添加剤を含有でき、また典型的には含有する。

本発明の配合物は非常に広範囲の用途を有する。配合物の非常に適する用途の一つは水に曝露した後でも保持される優れた電気絶縁性のために電気

絶縁材料に対してである。疊りを耐える性質は配合物を自動車内装用途に非常に適せしめる。「疊り」は自動車の内装がラス表面上に凝縮した可塑剤蒸気が集まることである。

本発明の可塑剤の使用から得られる他の有利な性質は最も最近の先行可塑剤によりも一層高い透明度と引裂き強度であり、また「可塑化効率」即ち、フランクシングの速さ等が改良される。

以下の実施例は本発明の若干の実施態様の例示のために示されるが、しかし本発明を例示態様に制限するつもりではない。他に示さない限り部及び割合は重量による。

実施例1

2つの搅拌できるパール(Parr)オートクレーブにプロピレン三量体126部(1.0モル)を加え、反応器を密閉し窒素でスパージし190℃に加熱すると圧力は40psigであつた。クメンヒドロペルオキシド(CHP)1.2部(アクリル酸エチルの重量の1%)を含有するアクリル酸エチル100部(1.0モル)の徐々の添加を一定速度で

開始した。アクリル酸エチル/CHPの添加は4時間後に終わり、そのときの終りに温度は200℃であり、また圧力は75psigであつた。反応器を190±5℃でさらに1.0時間加熱し次いで冷却した。生成物は50～100℃/10～15mmHgのポット温度で未反応单量体(プロピレン三量体とアクリル酸エチル)をまた0.1～5mmHgで210℃のポット温度で低分子量揮発分をストリップした。生成物は蒸留されない残物質であり、それはさらに精製することを必要としない。収量105部。

実施例2

| 装 塵 : | 部 |
|------------------------------------|------|
| プロピレン三量体(C ₄ オレフィンの混合物) | 280 |
| アクリル酸エチル | 120 |
| クメンヒドロペルオキシド | 2.8 |
| プロセス:実施例1のプロセス、生成物収量 | 120部 |

実施例3

| 装 塵 : | 部 |
|----------|-----|
| プロピレン三量体 | 315 |

| | |
|--|------|
| アクリル酸エチル | 100 |
| クメンヒドロペルオキシド | 3.15 |
| <u>プロセス</u> ：250°Cの反応器温度及び175 psigの圧力を除き実施例1のプロセス。生成物収量118部。 | |
| | |

実施例4

| 装 塗 : | 部 |
|--|-----|
| プロピレン三量体 | 560 |
| アクリル酸エチル | 120 |
| アクリル酸ローブチル | 120 |
| クメンヒドロペルオキシド | 1.2 |
| <u>プロセス</u> ：220°Cの反応器温度及び115 psigの圧力を除き実施例1のプロセス、生成物収量260部。 | |
| | |

実施例5

| 装 塗 : | 部 |
|----------------|-----|
| プロピレン三量体 | 560 |
| アクリル酸エチル | 160 |
| アクリル酸2-エチルヘキシル | 80 |
| クメンヒドロペルオキシド | 5.6 |
| | |

成物収量250部。

実施例6

| 装 塗 : | 部 |
|---|------|
| プロピレン四量体(C ₁₂ オレフインの混合物)(P ₄) | 504 |
| アクリル酸エチル | 85.5 |
| アクリル酸ローブチル | 85.5 |
| クメンヒドロペルオキシド | 1.71 |
| <u>プロセス</u> ：重合温度が210°Cでありまた圧力が65 psigであつたことを除き実施例1のプロセス。生成物収量160部。 | |
| | |

PVC中67 phrでかつ1.7部のラウリン酸Ba/Cd安定剤とともに前記可塑剤(実施例1～8)の可塑化性質は表1に示す。使用試験法の詳細はローム、アンド、アース社(Rohm and Haas)刊行物MR-80に記載されている。

実施例9

| 装 塗 : | 部 |
|----------|-----|
| プロピレン三量体 | 350 |
| | |

プロセス：実施例1のプロセス。生成物収量265部。

実施例6

| 装 塗 : | 部 |
|--|-----|
| プロピレン三量体 | 280 |
| アクリル酸エチル | 140 |
| アクリル酸ローブチル | 140 |
| クメンヒドロペルオキシド | 2.8 |
| <u>プロセス</u> ：115 psigの圧力で220°Cの重合温度を除き実施例1のプロセス、生成物収量220部。 | |
| | |

実施例7

| 装 塗 : | 部 |
|--|-----|
| プロピレン三量体 | 280 |
| アクリル酸エチル | 140 |
| アクリル酸ローブチル | 98 |
| アクリル酸2-エチルヘキシル | 42 |
| クメンヒドロペルオキシド | 2.8 |
| <u>プロセス</u> ：115 psig圧力で220°Cの重合温度を除き実施例1のプロセス、生 | |
| | |

| | |
|-----------------------------------|-----|
| アクリル酸ローブチル | 160 |
| アクリロニトリル | 8 |
| クメンヒドロペルオキシド | 3.5 |
| <u>プロセス</u> ：実施例1のプロセス。生成物収量170部。 | |
| | |

実施例10

比較として慣用されるポリエステル可塑剤、約900～4000の分子量(Mn)のポリ(アシビン酸プロピレン)(PPA)及び慣用される単量体可塑剤、フタル酸ジオクチル(DOP)を同様のPVC調合物に混合し表1において実施例1～9の可塑剤と比較する。本発明の可塑剤は可塑化効率、低温たわみ性、抽出抵抗性、及び移行抵抗性の程度を変えて製造できる。好ましい組成物(実施例4)は商業的に容認できる適当な可塑化効率と低温たわみ性を有し、また類似の分子量のポリエステルと比較したとき及び普通の単量体可塑剤と比較したときに油及び炭化水素による抽出及びフォームラバーのような物質中への移行に対する優れた抵抗性を有する。さらに、実施例4の組成物は揮発

性及び石けん水による抽出を経る損失に対する抵抗性に對し普通の单量体可塑剤よりも著しく優れている。

表 I (継ぎ)

| 可塑剤 | 実施例 | | | DOP | | |
|-----------------------------|--------------------|----------------|----------------|-------|------|------|
| | Mn | 907 | 975 | 7 | 8 | 9 |
| オレフィン | P ₃ | P ₃ | P ₄ | 1260 | 1000 | 900 |
| オレフィン重量% | 1.5 | 1.5 | 2.5 | 20 | 20 | 20 |
| アクリル酸エステル | EA/BA ^a | EA/RA | EA/BA | EA/AN | | |
| | 1/1 | 1/1 | 1/1 | | | |
| G-H粘度 | W+ | W+ | Y- | T | K | Z1.2 |
| VCS色 | 2 | 2 | 2 | 2 | 1 | 5 |
| ショアA硬さ, 10秒 | 86 | 86 | 86 | 84 | 72 | 68 |
| T135,000, °C | -2.0 | -2.0 | -6.5 | -8 | -17 | -6 |
| 揮発度, 24時間90°C, % (AC06/14x) | 1.7 | 2.3 | 4.8 | 1.8 | 1.3 | 0.6 |
| 1.67イボリフレーフ抽出, 24時間/90°C, % | 6.3 | 3.6 | 9.7 | 2.2 | 4.5 | 8.3 |
| アトミザン抽出, 2時間/90°C, % | 7.8 | 13.1 | 17.1 | 2.0 | 1.3 | 0.2 |
| アトミザン抽出, 10日/RT, % | | | | 3.2 | 6.4 | 14.4 |
| フォームラバーベー中の移行 | | | | | | |
| 7日/60°C, %/psi, % | | | | | | |

^aヘキサン抽出, 2時間/90°C, %
アトミザン抽出, 10日/RT, %
フォームラバーベー中の移行
7日/60°C, %/psi, %

表 I

| 可塑剤 | 実施例 | | | DOP | | |
|----------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | Mn | 1150 | 1 | 5 | 1130 | 5 |
| オレフィン | P ₃ |
| オレフィン重量% | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| アクリル酸エステル | EA | EA | EA | EA | EA | EA |
| | 1/1 | 1/1 | 1/1 | 1/1 | 1/1 | 1/1 |
| G-H粘度 | ZY+ | W+ | W | W | W | S |
| VCS色 | 2 | 1 | 2 | 2 | 2 | 1 |
| ショアA硬さ, 10秒 | 8.8 | 8.3 | 8.0 | 7.9 | 8.4 | |
| T135000, °C | +12.5 | +5 | -3 | -5.5 | -1.5 | |
| 揮発度, 24時間/90°C (AC06/14x) | 2.0 | 3.6 | 2.1 | 1.2 | 2.4 | |
| 1%アイボリフレーフ抽出, 24時間/90°C, % | 7.0 | 7.2 | 10.5 | 3.6 | 4.5 | |
| n—ヘキサン抽出, 2時間/90°C, % | 0.3 | 1.9 | 6.8 | 10.6 | 16 | |
| アトミザン抽出, 10日/RT, % | 0.1 | 0.9 | 0.4 | 0.4 | | |
| フォームラバーベー中の移行 | 1.6 | 3.3 | 3.4 | | | |
| 7日/60°C, %/psi, % | | | | | | |

実施例 1.1

コンパウンド中の揮発性物質の量に対する臨界試験はオートクレーブ煮り試験である。ゼネラル, モータース, ローポレーションのフィッシュナー, ボディ, デイビジョン試験^b 46-3, 2/67 改訂, 175°Fで行なう, をこの試験に利用する。

実施例 4 の組成物の成績は表 II に示される。

表 II

フィッシュナーボディ試験^b 46-3, 温度 175°F

| 可塑剤* | ガラス上の析出 | |
|--------|------------------|-----|
| | 実施例 4 からの物質(表 I) | ナシ |
| DOP | 著しく | 著しく |
| ガラス板対照 | ナシ | ナシ |

* 配合: 100 PVC

6.7 可塑剤

1.7 Ba/Cd 安定剤

実施例 1.2

電線及び絶縁タップに対する絶縁は水に浸漬又

表 III

は曝露した後高さの抵抗率を維持することが必要なことが多い。本発明の可塑剤(実施例3及び4)は表IIIに例示するようにDOP(工業標準)と成績において等しくまた水中に浸漬した後体積抵抗率の維持に対し慣用ポリエスチル可塑剤よりも優れている。すべて下記配合において評価される。

| | |
|--------|-------------------|
| 100部 | PVC |
| 5.5部 | 可塑剤 |
| 1.0部 | 二塩基性フタル酸鉛 |
| 5部 | No.33粘土 |
| 0.5部 | パラフィンろう |
| 0.5重量% | ビスフェノールA(可塑剤含量基準) |

| | 実施例3 | 実施例4 | DOP | PPA Mn=1000 |
|--|------|------|-----|----------------|
| 体積抵抗率 オーム ⁻¹ cm ² × 10 ⁻¹² | | | | |
| 90°C 乾燥 | 1.0 | 1.5 | 0.4 | 0.6 |
| 75°C水中浸漬後 (浸漬期間) | | | | |
| 1日 | 2.6 | 1.6 | 1.2 | 0.07 |
| 1週 | 3.8 | 0.6 | 0.9 | 0.04 |
| 1月 | 0.5 | 0.9 | 1.2 | 0.01 |

実施例13

表IVに本発明の可塑剤と米国特許第3224996号明細書により製造した可塑剤との間の比較が示される。同一組成(オレフィンとアクリル酸エステルの比、重量%)及び分子量の可塑剤を比較のために選んだ。本発明の可塑剤が先行技術の可塑剤よりも優れた利点は融和性(フラックタイム)、透明度、及びカラースラブ、応力白化耐性及び引裂き強度、効率、及び低温たわみ性(T_f)にあ

る。好ましい組成物、Fは最も優れた全般的適用性質を有する。

表 IV

| 可塑剤 | A P ₃ /EA | B* P/EA | C 米国特許第3224996 号実施例1記載データ | D 米国特許第3224996 号実施例1記載データ |
|---|-------------------------|------------|---------------------------------|---------------------------------|
| | P/EA | P/MA | | |
| 成分割合、重量%(±5%) | 30/70 | 30/70 | 30/70 | 30/70 |
| Mn | 890 | 908 | 772 | 684 |
| PVC中の可塑剤、重量% | 40 | 40 | 40 | 40 |
| 引裂き強度 | 非常に良好 | 良好(+) | 記載なし | 記載なし |
| スラブの透明性 | 良好 | 劣 | 記載なし | 記載なし |
| スラブの色 | 淡黄色 | 暗黄色 | 記載なし | 記載なし |
| フラックタイム、分 | 1/4~1 | 1~1/2 | 記載なし | 記載なし |
| 応力白化の程度 | ナシ | 僅少(+) | 記載なし | 記載なし |
| ショアA硬さ | 80 | 89 | 88 | 87 |
| T _{135,000} 、°C(低温たわみ性、低い方が良好) | -3 | +6 | -5.5 | +4 |
| 揮発度、24時間/90°C、%(ACO6/14X) | 2.1 | 2.8 | 2.9 | 3.4 |
| 1%アイボリフレーク抽出 24時間/90°C、% | 10.5 | 5.3 | 5.0 | 11.7 |
| n-ヘキサン抽出 2時間/°C、% | 6.8 | 5.0 | 31.8 | 16.5 |

表IV(続き)

| 可塑剤 成分割合、重量%、(±5%) | E E/EA | F P ₃ /EA/BA | G P ₃ /EA/BA | H P ₃ /EA | |
|--|----------------|----------------------------|----------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|
| | | | | P ₃ /EA/BA 25/50/25 | P ₃ /EA/BA 25/75 |
| M _n PVC中の可塑剤、重量% | 30/70 | 25/37.5/37.5 | 25/50/25 | 25/75 | 25/75 |
| 引裂き強度 スラブの透明性 | 1190 | 780 | 800 | 880 | 880 |
| 引裂き強度 スラブの色 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 |
| 引裂き強度 スラブの色 | 2 (+) 値少(+) | 1 ナシ | 1 ナシ | 1 ナシ | 1 ナシ |
| 引裂き強度 スラブの色 | 8.6 | 7.9 | 8.2 | 8.3 | 8.3 |
| T135.000°C(低温たわみ性; 低い方が良好) | -2.0 | -5.5 | -1.5 | -1.5 | -1.5 |
| 発光度; 24時間/90°C. % (AC06/14X) | 0.8 | 1.2 | 1.6 | 3.6 | 3.6 |
| 1号アイボリフレーベ抽出 24時間/90°C, % n-ヘキサン抽出 | 1.3 | 3.6 | 3.9 | 7.2 | 7.2 |
| 2時間/°C, % | 8.6 | 10.6 | 6.9 | 1.9 | 1.9 |

生成物収量 70 部。

実施例 1.5

| 共 塑 : | 部 |
|-----------------|------|
| プロピレン三量体 | 3.50 |
| アクリル酸ローブチル | 1.63 |
| アクリル酸2-ヒドロキシエチル | 1.4 |
| クメンヒドロペルオキシド | 3.5 |

プロセス: 135 psig 圧力で 235°C の重合
温度を除き実施例 1 のプロセス。生成物は未反応単量体 (プロピレン三量体, アクリル酸ローブチル及びアクリル酸2-ヒドロキシエチル) をストリップした後得られる。生成物収量 185 部。

実施例 1.6

| 共 塑 : | 部 |
|-----------------|------|
| ジ-イソブチレン | 3.10 |
| アクリル酸ローブチル | 1.63 |
| アクリル酸2-ヒドロキシエチル | 1.4 |
| クメンヒドロペルオキシド | 3.5 |

注:

P₃ = プロピレン三量体, C₉オレフィンの混合物

P = プロピレン単量体

E = エチレン

EA = アクリル酸エチル

BA = アクリル酸ブチル

MA = アクリル酸メチル

* = 可塑剤 B 及び E は米国特許第 3,224,996

号明細書によつて製造した。

実施例 1.4

| 共 塑 : | 部 |
|--------------|------|
| プロピレン三量体 | 2.52 |
| アクリル酸エチル | 5.7 |
| アクリル酸ローブチル | 5.7 |
| クメンヒドロペルオキシド | 3.5 |

プロセス: 115 psig 圧力で 220°C の重合

温度を除き実施例 1 のプロセス。生成物は低分子量の物質であり、未反応単量体の除去後蒸留されない高分子量残物質から 200 ~ 230°C / 0.1 ~ 5 mmHg の蒸留を経て分離する。

プロセス: 150 psig 圧力で 215°C の重合温度を除き実施例 1 のプロセス。生成物は未反応単量体をストリッピングした後得られた。生成物収量 195 部。

実施例 1.4 ~ 1.6 の重合体をポリ(ビニルブチラール) (PVB) 樹脂の可塑剤として評価した。評価データは表 V に記載する。実施例 1.4 ~ 1.6 の可塑化性質を商業的に用いられる可塑剤トリエチレングリコールジ-2-エチルブチラートと比較されている(表 V)。可塑化 PVB 樹脂は建築及び自動車用途における積層安全ガラスの中間層として特に有用である。表 V 記載の可塑剤性質を評価する方法は当業者に良く知られている。

表 V *

| 可塑剤(45phrで) | | トリエチレンジアリコート- ジ-2-エチルブチラート | |
|-------------------------------------|----------------|-------------------------------|--------------------|
| 実 滴 例 | 1.4 | 1.5 | 1.6 |
| Mn | 500 | 700 | 800 |
| オレフィン オレフィン重量% | P ₃ | P ₃ | DIB |
| アクリル酸エステル | EA/BA=1/1 | BA/2-HEA =1.5/1 | BA/2-HEA =1.5/1 |
| G-H 粘度 | G | K | M |
| VCS 色 | 1 | 2 | 1 |
| 触和性 | C | C | C |
| 低温たわみ性、 135.0 0.0 °C | -1.8 | -8 | -5 |
| 脆化点、°C | -3.5 | -3.8 | -4.0 |
| 揮発度、空中 4時間/150°Fロス% | 0.90 | 0.60 | 0.75 |
| 高濃度溶出、4°C/7日 水溶液、100°F/10分 吸収 | 僅少 | Def. + | Def. + |
| 抽出可塑剤 % | 1.10 | 0.90 | 0.7 |
| 引張り強度、psi 100%モジュラス、 psi | 3850 | 3000 | 3200 |
| 極限伸び率 % | 305 | 285 | 290 |
| フィルムの透明度 優秀 | 良好 | 並 | 優秀 |

* PVB樹脂(ブタサイト(Butacite))はE. I. デュボン社から入手した。適用評価は当業者既知の方法を用いて30ミルプレスシートで行なつた。